

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年11月29日 (29.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/91136 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 5/14, B32B 5/16, 7/02, C08J 7/04, C03C 17/23  
(72) 発明者: 玉井公則 (TAMAI, Kiminori), 飯島忠良 (MIJIMA, Tadayoshi); 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04100  
(22) 国際出願日: 2001年5月17日 (17.05.2001)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2000-188430 2000年5月21日 (21.05.2000) JP  
(71) 出願人: ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 長谷川洋子 (HASEGAWA, Yoko); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番3号 堀口ビル 403号 長谷川特許事務所 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): KR.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, NL).  
添付公開書類:  
— 國際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE MULTILAYER BODY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 透明導電積層体およびその製造方法

(57) Abstract: A transparent conductive multilayer body having conductive layers formed on a substrate through a support if desired, containing conductive fine particles, especially preferably tin-doped indium oxide (ITO) fine particles, and having a surface electric resistivity of  $10$  to  $10^3 \Omega/\square$  and a visible light transmittance of 70% or more, and a method for producing the same are disclosed. According to the invention, a large-area conductive film can be easily formed, a transparent conductive film low in surface electric resistivity and excellent in conductivity and transparency can be formed by making the most of the coating method by which a film can be formed by means of a simple apparatus with high productivity at low cost, and a transparent conductive multilayer body can be produced by applying such a transparent conductive film to a glass panel or a resin panel.

(57) 要約:

基材上に、所望により支持体を介して、導電性微粒子、特に好ましくは錫ドーブ酸化インジウム (ITO) 微粒子を含有する導電層を積層してなる透明導電積層体であって、表面電気抵抗値が  $10$  ~  $10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が 70% 以上である透明導電積層体およびその製造方法を開示する。本発明により、大面積の導電フィルムを容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで製造可能である塗布法の利点を活かしつつ、表面電気抵抗値が低く導電性に優れるとともに、透明性に優れた透明導電フィルムを得、さらにこれをガラスパネル、樹脂パネル等に適用した透明導電積層体が提供される。

WO 01/91136 A1

## 明細書

## 透明導電積層体およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は透明導電積層体およびその製造方法に関する。本発明の透明導電積層体は、C R T 前面ガラスパネル、P D P 前面ガラスパネル、建材用ガラスパネル、車両用ガラスパネル、建材用樹脂パネル、車両用樹脂パネル、半導体クリーンルーム用樹脂パネル等として好ましく用いられるほか、電磁波遮蔽パネルとして用いられる。

## 10 背景技術

支持体上に導電性材料を含む層（導電層）を形成した透明導電フィルムは、おもにスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法には種々の手段があり、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット（導電性材料等）表面に加速衝突させ、該ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、これを支持体表面に沈着させて透明導電層を形成する手段などが挙げられる。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電層を形成することができる点で優れる。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅い等の問題点がある。今後、導電層の大面積化が進むにつれ、装置の大規模化が予想される。装置の大規模化は、制御精度により一層の高度化が要求されといった技術面での問題や、製造コスト増大などの製造効率面での問題を生じる。また、現在、ターゲット数をふやすことで成膜速度の向上を図っているが、これ25 も装置の大規模化の一因となっている。

塗布法による透明導電フィルムの製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子をバインダー樹脂中に分散させた導電性塗料を支持体上に塗布、乾燥し、導電層を形成している。塗布法は、スパッタリング法に比べ、大面積の導

電層を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、製造コストも低い。塗布法による導電フィルムにおいては、導電層中に存在する導電性微粒子どうしが互いに接触することにより電気経路を形成し、これにより導電性が発現される。

従来、塗布法による透明導電フィルムの製造においては、バインダー樹脂を大量に用いなければ導電層を成膜することができないとされていた。そのため、バインダー樹脂によって導電性微粒子どうしの接触が妨げられ、得られる透明導電フィルムの電気抵抗値が高くなる（導電性に劣る）という問題があり、その用途が限られていた。また、バインダー樹脂を用いない塗布法も試みられているが、その場合には、導電性物質を高温で焼結させなければ実用に耐える導電層の形成 10 ができないとされていた。

従来の塗布法の具体例として、例えば特開平9-109259号公報には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる導電性塗料を転写用プラスチックフィルム上に塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、導電層表面を平滑面化するために加圧（5～100 kg/cm<sup>2</sup>）し、加熱（70～180℃）処理する第2工程、このように処理された導電層をプラスチックフィルム若しくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなる帯電防止透明導電フィルム若しくはシートの製造法が開示されている。

上記製造法では、大量のバインダー樹脂を含む導電性塗料を用いている。すなわち、導電性粉末として無機質導電性粉末を用いる場合、バインダー100重量部に対して導電性粉末100～500重量部であり、有機質導電性粉末を用いる場合、バインダー100重量部に対して導電性粉末0.1～30重量部である。このようにバインダー樹脂を大量に用いるため、上記公報に示される技術では電気抵抗値の低い透明導電フィルムを得ることができない。バインダー樹脂が最も少ない場合であっても、無機質導電性粉末500重量部に対してバインダー10重量部であり、これは、同号公報に開示のバインダーの密度から体積に換算すると、導電性粉末100に対してバインダー110程度の量である。

また特開平8-199096号公報には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩若しくは無機酸塩からなる、バイ

ンダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、300°C以上の温度で焼成する透明導電膜被覆ガラス板の製造法が開示されている。この方法では、バインダーを用いないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、300°C以上の温度での焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような支持体上に導電膜を形成することは困難である。樹脂フィルムは中～高温で変形、溶融、炭化、あるいは燃焼してしまう。樹脂フィルムの種類によっても異なるが、例えばポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムでは130°C前後の温度が加熱の限界と考えられる。

塗布法以外の製造法も提案されている。例えば特開平6－13785号公報に、導電性物質（金属または合金）粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。この導電性被膜を板材に形成する場合、まず、樹脂、粉体物質（金属または合金）および被処理部材である板材を、皮膜形成媒体（直径数mmのスチールボール）とともに容器内で振動または攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成され、続いて粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。さらに、振動または攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動または攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層がつくられる。しかしながら、この技術においてもまた、粉体圧縮層の固定効果を得るためにかなりの量の樹脂が必要とされることから、電気抵抗値の低い導電性皮膜を得るのが難しい。また、塗布法に比べ製法が煩雑である。

さらに他の製造法として、特開平9－107195号公報に、導電性短纖維をPVCなどのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性短纖維－樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短纖維とは、ポリエチレンテレフタレートなどの短纖維にニッケルめっきなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、175°C、20 kg/cm<sup>2</sup>という高温加熱・低圧条件が開示されている。

## 発明の開示

本発明は、大面積の導電フィルムを容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで製造可能である塗布法の利点を活かしつつ、表面電気抵抗値が低く導電性に優れるとともに、透明性に優れた透明導電フィルムを得、さらにこれをガラスパネルや樹脂パネルに適用した透明導電積層体およびその製造方法を提供することを目的とする。

すなわち本発明は、基材上に、支持体と、該支持体上に形成した導電性微粒子を含有する導電層とを積層してなる透明導電積層体であって、表面電気抵抗値が $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が70%以上である透明導電積層体（「第1の透明導電積層体」）に関する。

また本発明は、基材上に、導電性微粒子を含有する導電層を積層してなる透明導電積層体であって、表面電気抵抗値が $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が70%以上である透明導電積層体（「第2の透明導電積層体（転写型透明導電積層体）」）に関する。

また本発明は、導電性微粒子を分散した塗料を支持体上に塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層として透明導電フィルムを作製した後、該透明導電フィルムを基材上に適用する、上記第1の透明導電積層体の製造方法に関する。

また本発明は、導電性微粒子を分散した塗料を支持体上に塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層として透明導電フィルムを作製し、次いで、該導電フィルムの導電性微粒子圧縮層を基材に接着させた後、支持体を剥離する、上記第2の透明導電積層体の製造方法に関する。

また本発明は、支持体上にハードコート層、アンカーコート層を順次積層し、該アンカーコート層上に、導電性微粒子を分散した塗料を塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層として透明導電フィルムを作製し、次いで、該導電フィルムの導電性微粒子圧縮層を基材に接着させた後、支持体を剥離する、上記第2の透明導電積層体の製

造方法に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例における90度ピール試験を説明するための図を示す。

5

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の透明導電積層体は、基材上に、支持体と、該支持体上に形成した導電性微粒子を含有する導電層とを積層した構成を有する（「第1の透明導電積層体」）か、あるいは、基材上に、導電性微粒子を含有する導電層を積層した構成を有する（「第2の透明導電積層体（転写型透明導電積層体）」）。

上記第1、第2の透明導電積層体において、導電層に含有される導電性微粒子としては特に限定されるものでないが、いずれも錫ドープ酸化インジウム（ITO）微粒子が好ましく用いられる。本発明では「導電層中に錫ドープ酸化インジウム（ITO）微粒子などの導電性微粒子を含有する」ことから、導電層中に例えばITOの結晶膜が生成されている様のものなどは本発明に含まれない。導電層の厚さは特に限定されるものでなく、それが適用される透明導電積層体の用途、目的等によって一概にいえるものでないが、0.1～10μm程度が好ましい。

#### [透明導電フィルム]

上記第1、第2の透明導電積層体の製造においては、支持体上に上記導電層を形成した透明導電フィルムが好ましく用いられる。なお、後述するように、第2の透明導電積層体（転写型透明導電積層体）では、最終的には支持体は剥ぎ取られる。

支持体としては、特に限定されることなく、樹脂フィルム、ガラス、セラミック等の各種のものを用いることができるが、透明性が高く、可撓性のものが好ましい。これらの点から樹脂フィルムが好ましく用いられる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネ

ートフィルム、アクリルフィルム、ノルポルネンフィルム（J S R（株）製「アーティン」、等）等が挙げられる。中でもP E Tフィルムが特に好ましい。なお、支持体の厚さは、特に限定されるものでないが、10～200μm程度のものが好ましい。

5 上記透明導電フィルムの製造は、特にその製造方法が限定されるものでないが、例えば以下の方法により好ましく製造される。

すなわち、導電性微粒子を分散した塗料を支持体上に塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層を得ることを含む、透明導電フィルムの製造方法である。

10 導電性微粒子としては、本発明では錫ドープ酸化インジウム（I T O）微粒子が好ましく用いられるが、これ以外にも、導電フィルムの透明性を大きく損なわず、本発明効果を損なわない範囲内で、任意の導電性微粒子を用いることができる。例えば酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（A T O）、フッ素ドープ酸化錫（F T O）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（A Z O）等の導電性無機微粒子を好ましく用いることができる。あるいは、有機質の導電性微粒子を用いてもよい。これら微粒子の粒子径は、導電フィルムの用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により異なり一概にはいえないが、一般に1μm以下であり、0.5μm以下が好ましく、5～100nmがより好ましい。

20 導電性微粒子を分散する液体（分散媒）としては、特に限定されることなく、公知の各種分散媒を用いることができる。例えば、ヘキサン等の飽和炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（N M P）、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。なかでも極性を有する分散媒

が好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコール類や、NMP等のアミド類などの水と親和性のあるものは、分散剤を使用しなくても分散性が良好であることから、好ましく用いられる。これら分散媒は1種または2種以上を用いることができる。また、分散媒の種類により、分散剤を用いてもよい。

5 分散媒として水も用いることができる。水を用いる場合には、支持体が親水性である必要がある。樹脂フィルムは通常、疎水性であるため水をはじきやすく、均一な層が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合、水にアルコールを混合したり、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。

用いる分散媒の量は、特に制限されず、導電性微粒子の分散液（塗料、導電性塗料）が塗布に適した適度な粘度を有するようにすればよい。具体的には、導電性微粒子100重量部に対して分散媒100～100,000重量部程度が好ましいが、導電性微粒子と分散媒の種類に応じて適宜変更し得る。

10 導電性微粒子の分散媒中への分散は、例えばサンドグラインダーミル法など、公知の分散手段により行うことができる。分散に際しては、導電性微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際にゴミ等の不純物が混入しないよう注意する。

15 導電性微粒子を分散した液（塗料）は、バインダー用の樹脂を、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、25未満の範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは20未満であり、特に好ましくは3.7未満であり、最も好ましくは0である。樹脂は、導電フィルムの散乱を少なくする作用があるが、一方で、導電フィルムの電気抵抗値を高くしてしまう。絶縁性の樹脂によって導電性微粒子どうしの接触が阻害され、樹脂量が多い場合には微粒子どうしの接触を妨げ、微粒子相互間の電子移動が阻害されるからである。したがつて、透明性の向上と導電性微粒子相互間の導電性の確保の双方を考慮して、樹脂は上記体積範囲内で用いるのが好ましい。

20 なお、上記導電性微粒子の体積とバインダー樹脂の体積は、みかけの体積ではなく、真体積である。真体積は、JIS (= Japanese Industrial Standard; 日本工業規格) Z 8807に基づきピクノメーター等の機器を使用して密度を

求め、(用いる材料の重量) / (用いる材料の密度) から算出される。このように、樹脂の使用量を重量ではなく体積で規定するのは、圧縮後に得られる導電層において、導電性微粒子に対して樹脂がどのようにして存在するのかを考えた場合により現実を反映するからである。

5 従来の塗布法においては、後述するような本製造方法での塗膜への強い圧縮を行わないで、塗膜の機械的強度を得るためにバインダーとしての樹脂を多く含有させる必要があった。バインダーとしての役割を果たし得る量の樹脂を含むと、導電性微粒子同士の接触がバインダーにより阻害され、微粒子間の電子移動が阻害され導電性が低下する。

10 なお、上記樹脂としては、特に限定されることなく、透明性に優れる熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーを、1種または2種以上を混合して用いることができる。樹脂の例としては、フッ素系ポリマー、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

15 フッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。また主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。樹脂の密度が大きいものほど、用いる量が増大してもそれに比して体積の増大がみられないことから、本発明の要件を満たしやすい。

20 導電性微粒子の分散液には、導電性を損なわない範囲内で、各種添加剤を配合してもよい。これら添加剤としては、例えば紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等が挙げられる。

次いで、上記導電性微粒子の分散液(塗料)を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成する。

上記支持体上への導電性微粒子分散液(塗料)の塗布は、特に限定されること

なく、公知の方法により行うことができる。例えばリバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。  
5

乾燥温度は分散に用いた分散媒の種類によるが、10～150℃程度が好ましい。10℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、一方、150℃を超えると樹脂フィルム（支持体）が変形する場合がある。また、乾燥の際に不純物が前記微粒子の表面に付着しないように注意する。

10 塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や、最終的に適用される透明導電積層体の用途にもよるが、0.1～10μm程度とすればよい。

このように、導電性微粒子を分散媒に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な層を形成しやすい。これら導電性微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中にバインダーが存在しなくとも微粒子は層を形成する。バインダーを含有しなくとも層を形成することができる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて塗膜中の液が少なくなってくると、毛管力のため、微粒子が互いに集まり、さらに、微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いことから、層が形成されるのではないかと考えられる。しかしながら、この段階での層の強度は弱い。また、導電フィルムにおいては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。  
15  
20

次に、形成された導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子圧縮層を得る。圧縮することにより、塗膜の強度を向上させることができる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子相互間の接触点がふえて接触面が増加し、このため塗膜強度が上がる。微粒子はもともと凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な層となる。導電フィルムにおいては、塗膜強度が上がるとともに、電気抵抗が低下する。

圧縮は、支持体に形成された層に対し、44N/mm<sup>2</sup>以上の圧縮力で行うことが好ましく、より好ましくは135N/mm<sup>2</sup>以上であり、特には180N/

mm<sup>2</sup>以上である。44N/mm<sup>2</sup>未満では導電性微粒子含有層を十分に圧縮することができず、導電性に優れた導電フィルムが得られ難い。圧縮力が高いほど塗膜強度が向上し、支持体との密着性が向上する。導電フィルムにおいては、より導電性に優れたフィルムが得られ、また、塗膜の強度が向上し、塗膜と支持体との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置に要求される耐圧も上がるでの、一般には1000N/mm<sup>2</sup>までの圧縮力が適当である。また、圧縮を常温(15~40℃)付近の温度で行なうことが好ましい。常温付近の温度における圧縮操作は、本発明の利点の一つである。

圧縮手段は、特に限定されるものでなく、シートプレス、ロールプレス等により行なうことができるが、ロールプレス機を用いて行なうのが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、また、ロール・トゥー・ロールで生産できることから生産性に優れ好適である。

ロールプレス機のロール温度は常温(15~40℃)が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮(ホットプレス)では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまう等を不具合を生じる。加温下で支持体の樹脂フィルムが伸びないようにするために、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下する。導電フィルムにおいては、塗膜の機械的強度が低下し、電気抵抗が上昇する。微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくする必要があるような場合、雰囲気の相対湿度を下げるために加温した雰囲気でもいいが、フィルムが容易に伸びてしまわない温度範囲内とする。一般にはガラス転移温度(二次転移温度)以下の温度範囲が好ましい。湿度の変動を考慮して、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。ロールプレス機で連続圧縮した場合、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

なお、樹脂フィルムのガラス転移温度は、動的粘弹性を測定して求められ、主分散の力学的損失がピークとなる温度をさす。例えば、PETフィルムについてみると、そのガラス転移温度はおよそ110℃前後である。

ロールプレス機のロールは、強い圧力をかけることができるという点から金属

ロールが好適である。また、ロール表面が柔らかいと圧縮時に機能性微粒子がロールに転写があるので、ロール表面を硬質膜で処理することが好ましい。

このようにして、導電性微粒子の圧縮層が支持体上に形成される。導電性微粒子圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、0.1～10 μm程度とすればよい。上記導電性微粒子の圧縮層は、分散液作成の際に用いられた導電性微粒子と樹脂との体積比に応じて、導電性微粒子の体積を100としたとき、25未満の体積の樹脂を含むのが好ましい。また、10 μm程度の厚い圧縮層を得るために、導電性微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行ってもよい。さらに、本発明において、支持体の両面に導電層を形成することももちろん可能である。このようにして得られる透明導電層は、優れた導電性を示し、従来のような多量のバインダー樹脂を用いずに作成したにもかかわらず実用上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

なお、本発明に適用される上記導電フィルムには、所望により導電層上に保護層としてのハードコート層を設けてもよい。ハードコート層はハードコート剤を必要に応じて溶剤を溶解した液を導電層上に塗布、乾燥して硬化させることにより形成することができる。

ハードコート剤としては、特に制限されることなく、公知の各種ハードコート剤を用いることができる。例えば、シリコーン系、アクリル系、メラミン系等の熱硬化型ハードコート剤を用いることができる。これらの中でも、シリコーン系ハードコート剤は、高い硬度が得られる点で優れている。

また、不飽和ポリエステル樹脂系、アクリル系等のラジカル重合性ハードコート剤、エポキシ系、ビニルエーテル系等のカチオン重合性ハードコート剤等の紫外線硬化型ハードコート剤を用いてもよい。紫外線硬化型ハードコート剤は、硬化反応性等の製造性の点から好ましい。これらの中でも、硬化反応性、表面硬度を考慮すると、アクリル系のラジカル重合性ハードコート剤が望ましい。

さらに、第2の透明導電積層体の製造においては、後述するように、支持体上にハードコート層、アンカーコート層を順に積層し、このアンカーコート層上に導電層を設けたものを導電フィルムとしてもよい。

上記構成の透明導電フィルムを基材上に適用することにより、本発明の透明導電積層体を、例えば以下に示すようにして得ることができる。

なお、基材としては、ガラスパネル、透明樹脂パネル（例えばポリカーボネート、PMMA、等）が好ましく用いられる。

5 [第1の透明導電積層体]

(i) 基材としてガラスパネルを用いた場合の製造例

ガラスパネルをシランカップリング剤で処理した後、UV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記透明導電フィルムの支持体面を貼り付けた後、UV硬化させて透明導電積層体を得る。該透明導電積層体の構成は、

10 ガラスパネル－接着剤層－支持体－導電層を含む。

あるいは、上記透明導電フィルムの支持体面にUV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、シランカップリング剤で処理したガラスパネルに張り付けた後、UV硬化させて透明導電体層を得る。該透明導電積層体の構成は、ガラスパネル－接着剤層－支持体－導電層を含む。

15 なお、UV硬化型接着剤としては、例えばアクリル系接着剤、シリコーン系接着剤等が好ましく用いられる。

(ii) 基材として樹脂パネルを用いた場合の製造例

ポリカーボネートパネルにUV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記透明導電フィルムの支持体面を貼り付けた後、UV硬化させて透明導電積層体を得る。該透明導電積層体の構成は、ポリカーボネートパネル－接着剤層－支持体－導電層を含む。

あるいは、上記透明導電フィルムの支持体面にUV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、ポリカーボネートパネルに張り付けた後、UV硬化させて透明導電体層を得る。該透明導電積層体の構成は、ポリカーボネートパネル－接着剤層－支持体－導電層を含む。

25 <特性>

上記構成の本発明の第1の透明導電積層体は、その表面電気抵抗値が $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が70%以上であるという特性を有する。

本発明では、表面電気抵抗値を三菱油化（株）製 Lorest a AP (MCP-T400)、またはコペル電子（株）製 MODEL 717B を用いて測定した。測定サンプルは導電フィルムを 5 cm × 5 cm の大きさに切り出して用いた。

また、可視光透過率は、測定すべき対象について分光光度計により可視光領域の透過率を測定して得た値である。本発明における上記可視光透過率は、透明導電積層体全体としての可視光透過率を示す。

上記可視光透過率は、より好ましくは 75 % 以上である。なお、上限は 90 % 程度である。

また上記本発明の第 1 の透明導電積層体は、好ましくはヘイズ値が 1 % 以上 10 10 % 以下であり、より好ましくは 1 % 以上 5 % 以下である。ここでヘイズ値（曇値）とは、光源からの全光線透過率に対し直進光線を除いた拡散光線の透過率の割合をいう。したがってヘイズ値が低くなればそれだけ透明性が高くなる。ヘイズ値は J I S (= Japanese Industrial Standard ; 日本工業規格) K 710 5 に規定される下記式 1 により求めることができる。

$$H = T_d / T_t \quad \dots \quad (\text{式 1})$$

(ただし、H はヘイズ、T<sub>t</sub> は全光線透過率、T<sub>d</sub> は拡散透過率を示す)

本発明の第 1 の透明導電積層体は、C R T 前面ガラスパネル、P D P 前面ガラスパネル、建材用ガラスパネル、車両用ガラスパネル、建材用樹脂パネル、車両用樹脂パネル、半導体クリーンルーム用樹脂パネル等に特に好適に用いられる。

## 20 [第 2 の透明導電積層体（転写型透明導電積層体）]

まず、上記透明導電フィルムとして、支持体上にハードコート層、アンカーコート層を順に積層しておき、このアンカーコート層上に、上述した方法により I T O 微粒子を含有する導電層（圧縮層）を設けた構成のフィルム（支持体—ハードコート層—アンカーコート層—導電層）を作製しておく。なお、アンカーコート層はハードコート層との接着性向上のために設けられ、例えばアクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニル系樹脂等が好ましく用いられる。また、ハードコート層は、上述した保護層として用いるハードコート剤と同様のものが好ましく用いられる。

## (i) 基材としてガラスパネルを用いた場合の製造例

ガラスパネルをシランカップリング剤で処理した後、UV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に、上記透明導電フィルムの導電層面を貼り付けた後、UV硬化させる。その後、導電フィルムの支持体を剥ぎ取り、透明導電積層体を得る。該透明導電積層体の構成は、ガラスパネル—接着剤層—導電層—アンカーコート層—ハードコート層を含む。

あるいは、上記透明導電フィルムの導電層面にUV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、シランカップリング剤で処理したガラスパネルに張り付けた後、UV硬化させる。その後、導電フィルムの支持体を剥ぎ取り、透明導電積層体を得る。該透明導電積層体の構成は、ガラスパネル—接着剤層—導電層—アンカーコート層—ハードコート層を含む。

## (ii) 基材として樹脂パネルを用いた場合の製造例

ポリカーボネートパネルにUV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記透明導電フィルムの導電層面を貼り付けた後、UV硬化させる。その後、導電フィルムの支持体を剥ぎ取り、透明導電積層体を得る。該透明導電積層体の構成は、ポリカーボネートパネル—接着剤層—導電層—アンカーコート層—ハードコート層を含む。

あるいは、上記透明導電フィルムの支持体面にUV硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、ポリカーボネートパネルに張り付けた後、UV硬化させる。その後、導電フィルムの支持体を剥ぎ取り、透明導電積層体を得る。該透明導電積層体の構成は、ポリカーボネートパネル—接着剤層—導電層—アンカーコート層—ハードコート層を含む。

## 〈特性〉

上記構成の本発明の第2の透明導電積層体は、その表面電気抵抗値が $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が70%以上であるという特性を有する。

なお、表面電気抵抗値、可視光透過率の定義については、上記第1の透明導電積層体において説明したとおりである。

第2の透明導電積層体において、上記可視光透過率は、より好ましくは75%

以上である。なお、上限は 90 % 程度である。

本発明の第 2 の透明導電積層体は、CRT 前面ガラスパネル、PDP 前面ガラスパネル、建材用ガラスパネル、車両用ガラスパネル、建材用樹脂パネル、車両用樹脂パネル、半導体クリーンルーム用樹脂パネル等に特に好適に用いられる。

5 この第 2 の透明導電積層体では、用途に応じて、ヘイズ値が 1 % 以上 10 % 未満、より好ましくは 1 % 以上 5 % 以下のものと、ヘイズ値が 10 % 以上 50 % 以下、より好ましくは 10 % 以上 30 % 以下のものがそれぞれ好適に使い分けられる。なお、ヘイズ値の定義については、上記第 1 の透明導電積層体において説明したとおりである。

10 ヘイズ値が 10 ~ 50 %、より好ましくは 10 ~ 30 % のものは、光の乱反射を防止し、照明光の映り込み（ぎらつき）を抑えることができることから、例えば液晶ディスプレー、TV ブラウン管等に好適に用いられる。

なお、ヘイズ値をこのように低下させるには、例えば上記製造例において、透明導電フィルムの支持体として表面粗面化させたものを用いることにより行うことができる。支持体の粗面化により、この粗面化された支持体表面と接触するハードコート層表面が追従して粗面化され、最終的に得られる該第 2 の透明導電積層体の表面がこの粗面化されたハードコート層となることから、このようなヘイズ値の低下した透明導電積層体を得ることができる。また、導電フィルムの支持体として透明性の低い材料を用いることによってもヘイズ値を低下させることができる。

### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

25 なお、以下の実施例において、各特性評価は以下の方法により行った。

#### [表面電気抵抗]

三菱油化（株） Loresta AP (MCP-T400) を用いて測定した。測定サンプルは導電フィルムを 5 cm × 5 cm の大きさに切り出して用いた。

### [非接触型電気抵抗]

導電層上にハードコート層を設けたものについて行った。コペル電子（株）製 MODEL 717B を使用し、検出コイル部のギャップに測定サンプルを挿入し測定を行った。なお、該測定機器の測定可能上限は  $10^3 \Omega/\square$  であった。

### 5 [90度ピール試験]

導電膜と支持体との密着性、および導電膜の強度を評価するため、90度ピール試験を行った。図1を参照して説明する。

支持体（1b）の一方の面に導電膜（1a）を形成し、該導電膜が形成された面と反対側の面に両面テープ（2）を貼り、これを大きさ  $25\text{ mm} \times 100\text{ m}$  10 mに切り出したものを試験用サンプル（1）とした。この試験用サンプル（1）の両面テープ面側をステンレス板（3）上に貼着し、さらに、試験用サンプル（1）が剥がれないようにその長手方向両端に固定用セロハンテープ（4）を貼った（図1（a））。

次いで図1（b）に示すように、導電膜（1a）面上に、セロハンテープ（幅12 mm、日東電工（株）製、No. 29）（5）の一端を試験用サンプル（1）の長辺と平行になるように貼り付けた。セロハンテープ（5）と試験用サンプル（1）との張付面の長さは50 mmであった。セロハンテープ（5）の他端を張力計（6）に取付け、セロハンテープ（5）の貼付面と非貼付面（5a）とのなす角が90度になるようにセットした。次いで張力計（6）により、セロハンテープ（5）を  $100\text{ mm}/\text{分}$  の速度で引っ張って剥がした。このときテープ（5）を剥がす速度と試験用サンプル（1）を貼り付けたステンレス板（3）が同じ速度で移動するようし、セロハンテープ（5）の非貼付面（5a）と試験用サンプル（1）面とが常に  $90^\circ$  となるようにした。剥がすときに要した力（F）を張力計（6）にて計測した。

25 試験後、剥がされた導電膜表面とセロハンテープ表面を調べた。両方の表面に粘着剤がある場合は、導電膜が破壊されたのではなく、セロハンテープの粘着剤層が破壊されたこと、すなわち、粘着剤の強度が剥がすときに要した力（F）の値であったということになり、導電膜の強度はその値（F）以上となる。

本試験においては、粘着剤の強度上限が6 N／12 mmであるため、評価結果として6 N／12 mmと表示したものは、上記のように両方の表面に粘着剤がある場合は、密着性と導電膜の強度が6 N／12 mm以上であることを表す。これより小さい値の場合は、導電膜表面に粘着剤がなくセロハンテープ表面に導電膜が一部付着しており、その値において、導電膜中で破壊が生じたことを表す。

5 [可視光透過率]

分光光度計（日本分光（株）製、V-570）に積分球（日本分光（株）製）を組み合わせて、透明導電積層体の可視光領域の透過率を測定した。

[ヘイズ値]

10 JIS K 7105に準拠し、ヘイズメーター（TC-H3 DPK型：東京電色（株）製）を用いて透明導電積層体のヘイズ値を測定した。

I. 第1の透明誘電積層体

製造例1

平均一次粒径20 nm以下のITO微粒子（「SUF-P-HX」、住友金属鉱山（株）製）100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた分散液（塗布液）を50 μm厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50 °Cの温風を送って乾燥し、ITO含有塗膜を形成した。ITO含有塗膜の厚みは約1.7 μmであった。

次にこれをロールプレス機を用いて、上記フィルムを、フィルム幅方向の単位長さあたりの圧力660 N/mm、単位面積あたりの圧力347 N/mm<sup>2</sup>、5 m/minの送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルムを得た。圧縮後のITO塗膜（導電層）の厚みは約1.1 μmであった。90度ピール試験の結果から塗膜強度を算出したところ、塗膜強度は6 N／12 mm以上であった。

比較製造例1

25 平均一次粒径20 nm以下のITO微粒子（「SUF-P-HX」、住友金属鉱山（株）製）100重量部を、アクリル樹脂溶液（「MT408-42」、固型分濃度（NV）=50%、大成化工（株）製）100重量部と、メチルエチルケトン／トルエン／シクロヘキサン=1/1/1（重量比）の混合溶剤400重量部

で分散し、これを塗布液（ITO／アクリル樹脂=2：1、NV=25%）として用い、これを50μm厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥し、ITO含有塗膜を形成した。ITO含有塗膜の厚みは約2.3μmであった。

- 5 次にこれをロールプレス機を用いて、上記フィルムを、フィルム幅方向の単位長さあたりの圧力660N/mm、単位面積あたりの圧力347N/mm<sup>2</sup>、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルムを得た。圧縮後のITO塗膜（導電層）の厚みは約1.6μmであった。90度ピール試験の結果から塗膜強度を算出したところ、塗膜強度は6N/12mmであった。

10

### 製造例2

製造例1のITOフィルムの導電層上に膜厚3.0μmのシリコーン系ハードコート層（GE東芝シリコーン（株）製　トスガード510）を設けた。

### 実施例1

- ガラスパネル（厚さ3mm）をシランカップリング剤（KBM503、信越化15学工業（株）製。以下、同）で処理した後、UV硬化型接着剤（KAYANOVA FOP-1100、日本化薬（株）製。以下、同）を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記製造例1で得た透明導電フィルムのPETフィルム面を貼り付けた後、UV硬化させて透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値220Ω/□、可視光透過率83%、ヘイズ値2.8%であった。また非接触型での電気抵抗値223Ω/□であった。

### 実施例2

- 実施例1において、製造例2で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記25に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値225Ω/□、可視光透過率84%、ヘイズ値3.0%であった。

### 実施例3

ガラスパネル（厚さ3mm）をシランカップリング剤で処理した。一方、製造

例 1 で得た透明導電フィルムの P E T 面に U V 硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、上記ガラスパネルに張り付けた後、 U V 硬化させて透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値  $2\ 2\ 0\ \Omega/\square$ 、可視光透過率 8  
5 3 %、ヘイズ値 2. 8 %であった。

#### 実施例 4

実施例 3 において、製造例 2 で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 3 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値 2 2 5  
10  $\Omega/\square$ 、可視光透過率 8 4 %、ヘイズ値 3. 0 %であった。

#### 実施例 5

ポリカーボネートパネル（厚さ 5 mm）に U V 硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記製造例 1 で得た透明導電フィルムの P E T 面を張り付けた後、 U V 硬化させて透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値 2 2 0  
15  $\Omega/\square$ 、可視光透過率 8 2 %、ヘイズ値 3. 3 %であった。

#### 実施例 6

実施例 5 において、製造例 2 で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 5 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値 2 2 5  
20  $\Omega/\square$ 、可視光透過率 8 3 %、ヘイズ値 3. 5 %であった。

#### 実施例 7

製造例 1 で得た透明導電フィルムの P E T 面に U V 硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、ポリカーボネートパネル（厚さ 5 mm）に張り付けた後、 U V 硬化させて透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値 2 2  
25 0  $\Omega/\square$ 、可視光透過率 8 2 %、ヘイズ値 3. 3 %であった。

#### 実施例 8

実施例 7において、製造例 2で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 7と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $2.25 \Omega/\square$ 、可視光透過率 83%、ヘイズ値 3.5%であった。

5

#### 比較例 1

実施例 1において、比較製造例 1で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 1と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値  $3.5 \times 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率 84%、ヘイズ値 2.6%であった。

10

#### 比較例 2

実施例 3において、比較製造例 1で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 3と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値  $3.5 \times 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率 84%、ヘイズ値 2.6%であった。

15

#### 比較例 3

実施例 5において、比較製造例 1で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 5と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値  $3.5 \times 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率 83%、ヘイズ値 3.0%であった。

20

#### 比較例 4

実施例 7において、比較製造例 1で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 7と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、表面電気抵抗値  $3.5 \times 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率 83%、ヘイズ値 3.0%であった。

25

### II. 第 2 の透明誘電積層体（転写型透明導電積層体）

#### 製造例 3

50  $\mu\text{m}$ 厚のP E T フィルム上に、3  $\mu\text{m}$ 厚のハードコート層（G E 東芝シリコーン（株）製、トスガード 510。以下、同）、1  $\mu\text{m}$ のアンカーコート層（シ

リコーン系ワニスとシラン系硬化剤を100:1の重量比で混合した混合物。以下、同)を順に積層した。一方、平均一次粒径20nm以下のITO微粒子(「SUF P-HX」、住友金属鉱山(株)製)100重量部にエタノール300重量部を加え、メデイアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた分散液(塗布液)を上記PETフィルム上のアンカーコート層上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥し、支持体上にITO含有塗膜を形成した。ITO含有塗膜の厚みは約1.7μmであった。

次にこれをロールプレス機を用いて、上記フィルムを、フィルム幅方向の単位長さあたりの圧力660N/mm、単位面積あたりの圧力347N/mm<sup>2</sup>、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルムを得た。圧縮後のITO塗膜(導電層)の厚みは約1.1μmであった。

#### 比較製造例2

50μm厚のPETフィルム上に、3μm厚のハードコート層、1μmのアンカーコート層を順に積層した。一方、平均一次粒径20nm以下のITO微粒子(「SUF P-HX」、住友金属鉱山(株)製)100重量部を、アクリル樹脂溶液(「MT 408-42」、固型分濃度(NV)=50%、大成化工(株)製)100重量部と、メチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサン=1/1/1(重量比)の混合溶剤400重量部で分散し、これを塗布液(ITO/アクリル樹脂=2:1、NV=25%)として用い、これを50μm厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥し、ITO含有塗膜を形成した。ITO含有塗膜の厚みは約2.3μmであった。

次にこれをロールプレス機を用いて、上記フィルムを、フィルム幅方向の単位長さあたりの圧力660N/mm、単位面積あたりの圧力347N/mm<sup>2</sup>、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルムを得た。圧縮後のITO塗膜(導電層)の厚みは約1.6μmであった。

#### 製造例4

製造例3において、表面粗面化されたPETフィルム(帝人(株)製、U-4)を用い、この粗面化されたPET上に製造例3と同様にハードコート層を設け、

以降の工程も製造例 3 と同様にして圧縮された ITO フィルムを得た。

#### 実施例 9

ガラスパネル（厚さ 3 mm）をシランカップリング剤で処理した後、UV 硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記製造例 3 で得た透明導電フィルムの PET フィルムを貼り付けた後、UV 硬化させた。その後、透明導電フィルムの PET フィルムを剥ぎ取り、透明導電積層体（ガラスパネル－接着剤層－導電層－アンカーコート層－ハードコート層）を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $225 \Omega/\square$ 、可視光透過率 85%、ヘイズ値 2.3 % であった。

#### 実施例 10

ガラスパネル（厚さ 3 mm）をシランカップリング剤で処理した。一方、製造例 3 で得た透明導電フィルムの導電層面に UV 硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層を、上記ガラスパネルに張り付けた後、UV 硬化させた。その後、透明導電フィルムの PET フィルムを剥ぎ取り、透明導電積層体（ガラスパネル－接着剤層－導電層－アンカーコート層－ハードコート層）を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $225 \Omega/\square$ 、可視光透過率 85%、ヘイズ値 2.3 % であった。

#### 実施例 11

ポリカーボネートパネル（厚さ 5 mm）に UV 硬化型接着剤を塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層に上記製造例 3 で得た透明導電フィルムの導電層面を張り付けた後、UV 硬化させた。その後、透明導電フィルムの PET フィルムを剥ぎ取り、透明導電積層体（ポリカーボネートパネル－接着剤層－導電層－アンカーコート層－ハードコート層）を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $225 \Omega/\square$ 、可視光透過率 84%、ヘイズ値 2.7 % であった。

#### 実施例 12

製造例 3 で得た透明導電フィルムの PET 面に UV 硬化型接着剤を塗布して接

着剤層を形成し、この接着剤層を、ポリカーボネートパネル（厚さ 5 mm）に張り付けた後、UV硬化させた。その後、透明導電フィルムのP E T フィルムを剥ぎ取り、透明導電積層体（ポリカーボネートパネル—接着剤層—導電層—アンカーコート層—ハードコート層）を得た。得られた透明導電積層体について、上記 5 に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $2\ 25\ \Omega/\square$ 、可視光透過率 84%、ヘイズ値 2.7% であった。

#### 比較例 5

実施例 9において、比較製造例 2 で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 9 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、 10 上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $10^3\ \Omega/\square$  以上、可視光透過率 85%、ヘイズ値 2.2% であった。

また、実施例 1 と 2 の非接触型での表面電気抵抗値の測定結果から、ハードコート層の有無によらず、表面電気抵抗がほぼ同じであるため、上記積層体の表面電気抵抗は比較例 1 とほぼ同等の  $3.5 \times 10^3\ \Omega/\square$  程度と考えられる。以下 15 の比較例においても同様と考えられる。

#### 比較例 6

実施例 10において、比較製造例 2 で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 10 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗 20 値  $10^3\ \Omega/\square$  以上、可視光透過率 85%、ヘイズ値 2.2% であった。

#### 比較例 7

実施例 11において、比較製造例 2 で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 11 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗 25 値  $10^3\ \Omega/\square$  以上、可視光透過率 83%、ヘイズ値 2.6% であった。

#### 比較例 8

実施例 12において、比較製造例 2 で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 12 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体につい

て、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $10^3 \Omega/\square$  以上、可視光透過率 83%、ヘイズ値 2.6% であった。

### 実施例 1 3

実施例 9において、製造例 4で得た透明導電フィルムを用いた以外は、実施例 5 と同様にして透明導電積層体を得た。得られた透明導電積層体について、上記に示す評価方法により特性評価を行ったところ、非接触型表面電気抵抗値  $225 \Omega/\square$ 、可視光透過率 84%、ヘイズ値 23% であった。

## III. 塗膜厚、圧縮圧の変更

### 実施例 1 4、1 5

10 製造例 1において、下記表 1 に示すように塗膜厚、圧縮圧をそれぞれ変えて圧縮された ITO フィルムを製造した（製造例 5、6）。

実施例 1において、この製造例 5、6 で得られた圧縮された ITO フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、それぞれ透明導電積層体を得た。評価結果を表 1 に示す。

15 実施例 1 6、1 7

製造例 3において、下記表 1 に示すように塗膜厚、圧縮圧をそれぞれ変えて圧縮された ITO フィルムを製造した（製造例 7、8）。

実施例 1 1において、この製造例 7、8 で得られた圧縮された ITO フィルムを用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして、それぞれ透明導電積層体を得た。評価結果を表 1 に示す。

### 実施例 1 8、1 9

製造例 4において、下記表 1 に示すように塗膜厚、圧縮圧をそれぞれ変えて圧縮された ITO フィルムを製造した（製造例 9、10）。

実施例 1 3において、この製造例 9、10 で得られた圧縮された ITO フィルムを用いた以外は、実施例 1 3 と同様にして、それぞれ透明導電積層体を得た。評価結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
(製造例)	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10
塗膜厚み ( $\mu\text{m}$ )	5.5	1.7	5.5	1.7	5.5	1.7
圧縮後塗膜厚み ( $\mu\text{m}$ )	4.3	1.3	4.3	1.3	4.3	1.3
単位面積あたりの 圧力 (N/mm <sup>2</sup> )	500	56	500	56	500	56
電気抵抗 ( $\Omega/\square$ )	50	970	50	970	50	970
可視光透過率 (%)	73	79	74	80	73	79
ヘイズ値 (%)	7.2	3.5	6.8	3.2	27	24

### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明によれば、大面積の導電フィルムを容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで製造可能である塗布法の利点を活かしつつ、表面電気抵抗値が低く導電性に優れるとともに、透明性に優れた透明導電フィルムを得、さらにこれをガラスパネル、樹脂パネルに適用した透明導電積層体を得ることができる。本発明の透明導電積層体は、C R T 前面ガラスパネル、P D P 前面ガラスパネル、建材用ガラスパネル、車両用ガラスパネル、建材用樹脂パネル、車両用樹脂パネル、半導体クリーンルーム用樹脂パネル等として用いるのに適している。

## 請求の範囲

1. 基材上に、支持体と、該支持体上に形成した導電性微粒子を含有する導電層とを積層してなる透明導電積層体であって、表面電気抵抗値が  $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が 70 %以上である、透明導電積層体。
2. 導電性微粒子が錫ドープ酸化インジウム（ITO）微粒子である、請求項1記載の透明導電積層体。
3. 基材がガラスパネルまたは樹脂パネルである、請求項1記載の透明導電積層体。
4. 導電層上にさらにハードコート層を形成してなる、請求項1記載の透明導電積層体。
5. ヘイズ値が 1 %以上 10 %以下である、請求項1記載の透明導電積層体。
6. 導電性微粒子を分散した塗料を支持体上に塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層として透明導電フィルムを作製した後、該透明導電フィルムを基材上に適用する、請求項1に記載された透明導電積層体の製造方法。
7. 導電性微粒子を分散した塗料中に、バインダー用樹脂を実質的に含まない、請求項6記載の製造方法。
8. 基材上に、導電性微粒子を含有する導電層を積層してなる透明導電積層体であって、表面電気抵抗値が  $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が 70 %以上である、透明導電積層体。
9. 導電性微粒子が錫ドープ酸化インジウム（ITO）微粒子である、請求項8記載の透明導電積層体。
10. 基材がガラスパネルまたは樹脂パネルである、請求項8記載の透明導電積層体。
11. 導電層上にさらにアンカーコート層—ハードコート層を形成してなる、請求項8記載の透明導電積層体。
12. ヘイズ値が 1 %以上 10 %未満である、請求項8記載の透明導電積層体。

1 3. ヘイズ値が 10 %以上 50 %以下である、請求項 8 記載の透明導電積層体。

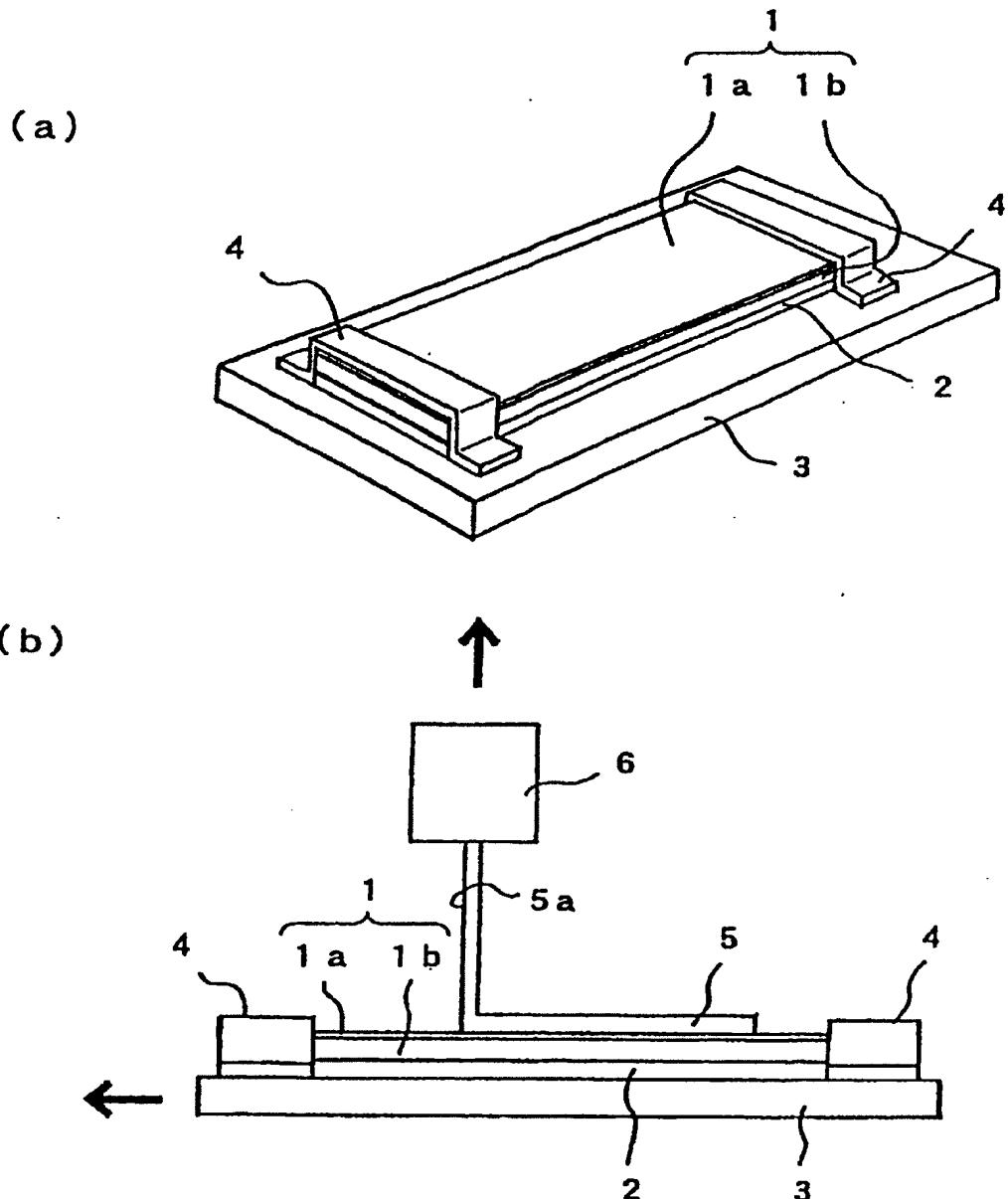
1 4. 導電性微粒子を分散した塗料を支持体上に塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層として透明導電フィルムを作製し、次いで、該導電フィルムの導電性微粒子圧縮層を基材に接着させた後、支持体を剥離する、請求項 8 に記載された透明導電積層体の製造方法。  
5

1 5. 支持体上にハードコート層、アンカーコート層を順次積層し、該アンカーコート層上に、導電性微粒子を分散した塗料を塗布、乾燥して導電性微粒子含有層を形成した後、該導電性微粒子含有層を圧縮して導電性微粒子圧縮層として透明導電フィルムを作製し、次いで、該導電フィルムの導電性微粒子圧縮層を基材に接着させた後、支持体を剥離する、請求項 8 記載された透明導電積層体の製造方法。  
10

1 6. 導電性微粒子を分散した塗料中に、バインダー用樹脂を実質的に含まない、請求項 1 4 または 1 5 記載の製造方法。  
15

1/1

図 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/04100

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> H01B 5/14, B32B 5/16, B32B 7/02 104, C08J 7/04,  
C03C17/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B 5/14, B32B 5/16, B32B 7/02 104, C08J 7/04,  
C03C17/23

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS  
DIALOG (WPI/L)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-83515 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd., Toyobo Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text (Family: none)	1~3, 5, 8~10, 12 4, 11
X	JP 9-57892 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 04 March, 1997 (04.03.97), Full text (Family: none)	1~4, 8~10
X	JP 2000-71375 A (JSR Corporation), 07 March, 2000 (07.03.00), Full text (Family: none)	1~3
X	JP 5-342927 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 December, 1993 (24.12.93), Full text (Family: none)	8~10, 12~13 11
Y	JP 10-112597 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 28 April, 1998 (28.04.98), Par. Nos. [0011] to [0045]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	4, 11
A	EP 554546 A1 (C.I.KASEI CO., LTD),	6, 7, 14~16

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	earlier document but published on or after the international filing date
"E" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 August, 2001 (16.08.01)

Date of mailing of the international search report  
28 August, 2001 (28.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/04100

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There must be a technical relationship among the inventions involving special technical features linking the inventions to form a single general inventive concept so that the inventions of the claims may comply with the requirement of unity of invention. The inventions of claims 1-16 are so linked only in the technical matter, i.e., "a transparent conductive multilayer body having a surface electric resistivity of 10 to  $10^3 \Omega/\square$  and a visible light transmittance of 70% or more". However the technical matter is disclosed in prior art documents, for example, JP 8-83515 A (FUJIMORI KOGYOU CO., LTD. & Toyobo Co., Ltd.) March 26, 1996 (26.01.96), and consequently the technical matter cannot be a special technical feature.

Therefore there is no technical relationship among the inventions of claims 1- 16 involving special technical features linking the inventions to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/04100

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	11 August, 1993 (11.08.93), & JP 5-162230 A & US 5405681 A	
A	JP 7-172426 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 11 July, 1995 (11.07.95) (Family: none)	6, 7, 14-16
A	JP 7-235220 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95) (Family: none)	6, 7, 14-16

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/04100

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01B 5/14, B32B 5/16, B32B 7/02 104, C08J 7/04,  
C03C17/23

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01B 5/14, B32B 5/16, B32B 7/02 104, C08J 7/04,  
C03C17/23

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS  
DIALOG (WP I/L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-83515 A(藤森工業株式会社&東洋紡績株式会社)26.3月.1996 (26.03.96), 全文(ファミリーなし)	1~3, 5, 8 ~10, 12 4, 11
Y		
X	JP 9-57892 A(三井東圧化学株式会社)4.3月.1997(04.03.97), 全文 (ファミリーなし)	1~4, 8~ 10
X	JP 2000-71375 A(ジェイエスアール株式会社)7.3月.2000(07.03.0 0), 全文(ファミリーなし)	1~3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上  
の文献との、当業者にとって自明である組合せによ  
つて進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

16. 08. 01

## 国際調査報告の発送日

28.08.01

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

小川 進



4 X 8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が单一性の要件を満たすには、その一群の発明を单一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1～16に記載されている一群の発明は、「表面電気抵抗値が $10 \sim 10^3 \Omega/\square$ 、可視光透過率が70%以上である、透明導電積層体。」という事項でのみ連関していると認める。しかしながら、この事項は先行技術文献、例えば、JP 8-83515 A(藤森工業株式会社&東洋紡績株式会社)26.3月.1996(26.03.96)等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1～16に記載されている一群の発明の間には、单一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 5-342927 A(住友金属鉱山株式会社)24.12月.1993(24.12.93), 全文(ファミリーなし)	8~10, 12~13
Y		11
Y	JP 10-112597 A(三井東圧化学株式会社)28.4月.1998(28.04.98), 【0011】~【0045】, 【図1】~【図3】(ファミリーなし)	4, 11
A	EP 554546 A1(C. I. KASEI CO., LTD)11.Aug.1993(11.08.93) & JP 5-162230 A & US 5405681 A	6, 7, 14~16
A	JP 7-172426 A(大日本印刷株式会社)11.7月.1995(11.07.95)(ファ ミリーなし)	6, 7, 14~16
A	JP 7-235220 A(住友金属鉱山株式会社)5.9月.1995(05.09.95)(フ アミリーなし)	6, 7, 14~16